

Title	木材防腐剤としての有機水銀,錫化合物に関する研究：第2報 有機水銀化合物の化学構造と木材腐朽菌に対する殺菌性について
Author(s)	布施, 五郎
Citation	木材研究：京都大學木材研究所報告 (1961), 26: 20-33
Issue Date	1961-09
URL	http://hdl.handle.net/2433/52893
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

木材防腐剤としての有機水銀、錫化合物に関する研究

第2報 有機水銀化合物の化学構造と木材腐朽菌に対する殺菌性について

木材化学第2研究室 布施 五郎

(昭和36年5月30日受理)

Goro FUSE : Studies on the Organo Mercuric and Tin Compounds as the Wood Preservatives. II. On the relation between the Chemical Construction and their Toxicity of the Organo Mercuric Compounds against Wood-decaying Fungies.

緒 言

有機水銀、錫化合物の木材腐朽菌に対する殺菌力殊に菌糸発育抑制効力の大なることは前報で知つたが、本報では有機水銀化合物を系統的に合成し、3種の木材腐朽菌を用いてその殺菌性と化学構造の関係について検討した。先に筆者等はクロール、ニトロフェノールの一連の化合物について木材腐朽菌に対する殺菌性を検討し、その化合物の殺菌性と化学構造との間に一定の関係があることを知つたが、有機水銀化合物においてもこれらの関係を明らかにし、木材防腐剤の合成上或いは利用上の基礎資料を得るために本実験に着手した。

有機水銀化合物は大体 $R \cdot Hg \cdot X$ なる一般構造式であらわされ、水の存在下においては、 $RHg^+ + X^-$ の如く解離し、その殺菌力は RHg^+ の殺菌力と、 X^- の殺菌力との総和であると考えられる。R基は、alkyl, phenyl, naphthyl などの親油基であつて、害菌のリポイドに親和性を有し、水銀イオンと菌体及至胞子の原形質成分との反応に必要な欠くべからざるものである。各菌の含有するリポイドの種類や含有量は一樣でない。従つてRを一定にすると各種の害菌のリポイドの或るものはRに強い親和性を有するが、親和性の弱いものもある筈である。かかるRと害菌のリポイドとの親和性の差異が、水銀化合物の各種の害菌に対する選択性の原因の1つであると考えられる。水銀化合物の害菌に対する選択性がR基によつて左右される事實は、新化合物の合成上および応用面上重要で、以上の理由から特定の菌に対し特効的な水銀化合物が探索せらるべきである。一方Xは親水基で酸化作用によつて原形質を破壊すると云われるが、その殺菌効力はRの影響ほど大きくない。Xの変化が殺菌力に如何に影響するかは農業用殺菌剤として多くの実験がなされている。その結果を総括するとXの変化は殺菌効力に関する限り、Rの変化ほど大きな影響を与えないと結論される。X基として沃素が最も効果的であると云われるが、ヨードイオンとその他の基との殺菌力を考察すれば当然肯定し得る。しかしヨードイオンの殺菌力は、 RHg イオンの殺菌力に比すれば遙かに弱いものである。

以上述べたところは主として作物病原菌に対する殺菌¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾機構についてであるが、糸状

菌中の担子菌類で帽菌亜目に属する木材腐朽菌に対するこれ等有機水銀化合物の殺菌性は，どのような傾向を示すかは興味ある問題である。かかる意味において，筆者は **alkyl** 系水銀化合物32種，**phenyl** 系水銀化合物30種計62種の化合物について，数種の木材腐朽菌に対する殺菌性について検討を行い，その化学構造と生理作用の相関関係に若干の知見を得たので，ここにまとめて報告する次第である。

供試有機水銀化合物の合成⁶⁾⁷⁾

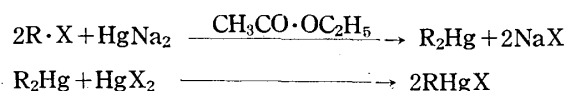
○酸残基を異にするエチル水銀塩類

一般にデアルキル水銀に濃酸を作用させるか，アルキル水酸化水銀に酸を作用させる時は，夫々対応する酸残基を持ったアルキル水銀の塩が得られる。本実験ではナトリウムアマルガム法で合成したデエチル水銀に，各種の酸を作用せしめて第1表に示す様な化合物を得た。

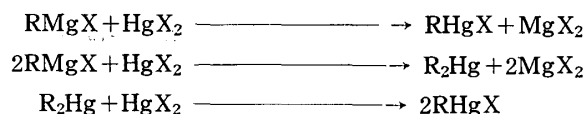
○アルキルハロゲン化水銀

アルキルハロゲン化水銀の合成法としては，次の2方法が最も一般的である。

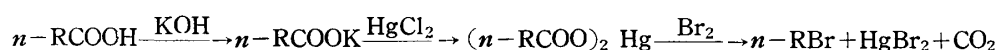
ナトリウムアマルガム法



グリニヤール法



本実験では飽和脂肪酸より脂肪酸水銀塩を経て，これにハロゲンを作用させる方法によりハロゲン化アルキルの合成を行い，



これを上記のグリニヤール反応によつてアルキルハロゲン化水銀とした。すなわち，アルキルブロマイドとリボン状マグネシウムおよびエーテルよりグリニヤール化合物を作り，これに昇汞あるいは臭化水銀を微粉にして徐々に加えると，発熱してそれぞれ $RHgBr$ あるいは $RHgCl$ を得るが，反応の起り難い場合には最初加えるエーテルを少量にして温度を上げるか，あらかじめマグネシウムを昇汞水溶液で活性化することにより円滑に反応させることができる。

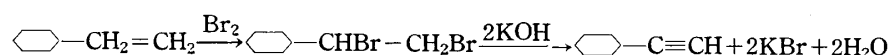
○オキシエチル塩化水銀

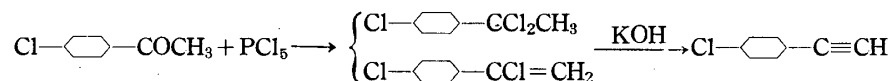
アルコールに酢酸第2水銀を溶解し，これにエチレン（エタノールを硫酸で脱水して作る）を吸収しなくなるまで通じたのち減圧でアルコールを除く。残渣油状物を水に溶解して食塩水溶液で白色沈澱物を生ぜしめリグロインで再結する。酢酸水銀を溶解するアルコールを変えると夫々対応する **methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy** のアルコキシエチル塩化水銀を得る。

○アセチレン系水銀化合物

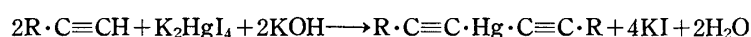
アセチレン系水銀化合物はスチレンよりフェニルアセチレンを合成し，これより次式の如く導いた。

$R \cdot C \equiv CH$ の合成

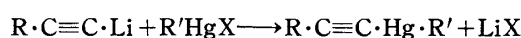




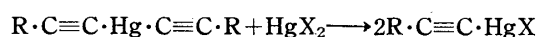
$\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{R}$ の合成



$\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Hg}\cdot\text{R}'$ の合成



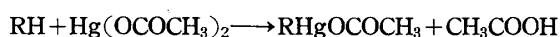
$\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{HgX}$ の合成



○芳香族系水銀化合物の合成

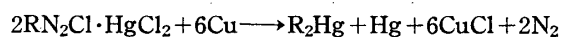
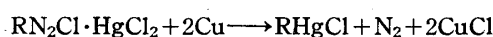
芳香族炭化水素の水銀化合物を得る方法としては直接水銀化反応と間接水銀化反応に大別される。

直接水銀化反応：経済的に合成製造する場合に用いられるが種々の副生物を生じ純品を得ることは困難である。

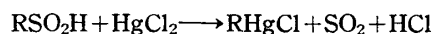


間接水銀化反応：多水銀化合物の混入あるいは異性体の副生もなく目的物を得る水銀化反応で次の諸方法がある。

diazonium salt 法



sulfinic acid 法

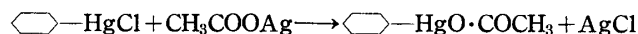
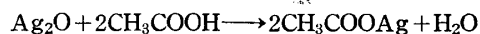
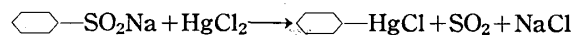
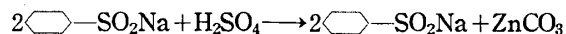
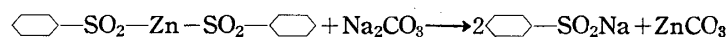
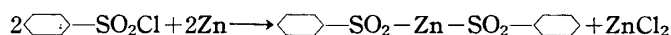


arylhalide 法

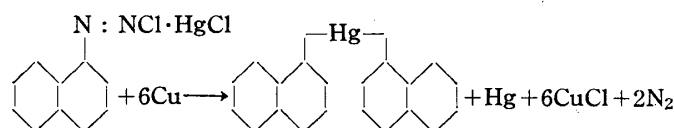
グリニヤール反応またはナトリウムアマルガムにより対応する芳香族水銀化合物を得る方法である。

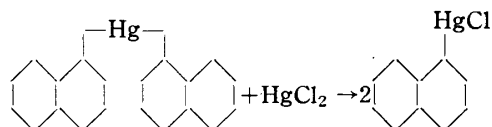
本実験では間接的合成法を主にして適宜これらの合成法を用い 夫々の 供試化合物を合成した。そのフローシート の 2, 3 の例を示すと次の如くである。

phenyl mercuric acetate



α -naphthyl mercuric chloride





p-acetomercuriphenyl arsenious oxide



$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$: 100cc のエーテル，6 g の Mg，28g の $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ より Grignard 試薬を作り，これに 100 g の HgBr_2 粉末を徐々に攪拌しながら加えると烈しく置換反応が起る。反応終了後エーテルを蒸留し 2% HBr の液 200cc を2度加え加熱濾過する。収率 71 g，90% エタノールより再結する。

phenyl phenethynyl mercury : フェニルアセチレン 37.0 g，エーテル 50cc の溶液を金属ナトリウム 8.3 g，エーテル 150cc の溶液中に滴下しながら攪拌する。滴下後なお1時間常温で攪拌する。反応液を冷却しながら 113 g の塩化フェニル水銀を固体のまま少量ずつ迅速に投入すると激しく発熱反応する。1時間常温でかきまぜてからベンゼン 100cc を加え濾過し，濾過物を 100cc のベンゼンで2回洗い，濾液，洗液を一諸にして水洗後脱水して減圧濃縮し残渣に石油エーテルを加えて結晶を得る。収率 69.3%，m.p. 96~97°C である。

プロピオン酸フェニル水銀：水酸化フェニル水銀 30 g，プロピオン酸 14 g，アルコール 150cc を1時間加熱攪拌反応させた後減圧濃縮してアルコールを除くと白色無定形沈澱が得られる。これを5倍量のリグロインで再結すると白色針状結晶を得る。m.p. 83~84°C

なお $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ の製法は出来るだけ微粉にしたハロゲン化物 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$) と約10倍量の10%アルカリ水溶液で15分間煮沸することによつて簡単に製造出来る。

これらの化合物の化学式，融点，含有水銀量は Table 1, 2 示にされる。

Table 1 Aliphatic mercury compounds

a) ethyl mercuric compounds

organo mercuric compounds	chemical formula	M.P., °C	Hg content, %	
ethyl mercuric chloride	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$	191~192	75.66	75.65
" " bromide	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgBr}$	192	64.80	64.42
" " iodide	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgI}$	180~182	56.26	
" " phosphate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgH}_2\text{PO}_4$	112~113	61.41	
" " formate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOCOH}$	187~188	73.04	73.83
" " acetate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgO} \cdot \text{COCH}_3$	191~192	69.49	

b) $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ oxyethyl mercuric chloride

methoxyethyl mercuric chloride	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$	68~69	67.97	67.63
ethoxyethyl " "	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$	88~89	64.88	64.88
propyloxyethyl " "	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$	95~97	62.07	62.19
butoxyethyl " "	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$	87~89	59.49	59.25

c) $C_1 \sim C_{17}$ alkyl mercuric chloride

methyly mercuric chloride	CH_3HgCl	169~170	79.89	79.80
ethyl " "	C_2H_5HgCl	191~192	75.66	75.65
propyl " "	C_3H_7HgCl	139~140	71.86	71.50
butyl " "	C_4H_9HgCl	123~125	68.43	68.29
amyl " "	$C_5H_{11}HgCl$	122~123	65.30	64.97
hexyl " "	$C_6H_{13}HgCl$	118~120	62.45	62.41
heptyl " "	$C_7H_{15}HgCl$	114~115	59.84	59.74
nonyl " "	$C_9H_{19}HgCl$	103~106	56.78	56.50
undecyl " "	$C_{11}H_{23}HgCl$	96~98	51.26	51.00
tridecyl " "	$C_{13}H_{27}HgCl$	98~100	47.83	47.73
pentadecyl " "	$C_{15}H_{31}HgCl$	98~100	44.83	44.68
heptadecyl " "	$C_{17}H_{35}HgCl$	105~107	42.19	41.99

d) $C_1 \sim C_{17}$ alkyl mercuric bromide







methyly mercuric bromide	CH_3HgBr	156	67.87	67.53
ethyl " "	C_2H_5HgBr	192	64.80	64.42
propyl " "	C_3H_7HgBr	137	61.99	61.69
butyl " "	C_4H_9HgBr	130	59.42	59.18
amyl " "	$C_5H_{11}HgBr$	120	57.04	56.75
hexyl " "	$C_6H_{13}HgBr$	117	54.86	54.80
heptyl " "	$C_7H_{15}HgBr$	111	52.83	52.54
nonyl " "	$C_9H_{19}HgBr$	101	49.20	49.21
undecyl " "	$C_{11}H_{23}HgBr$	102	46.03	45.81
tridecyl " "	$C_{13}H_{27}HgBr$	103	43.25	43.00
pentadecyl " "	$C_{15}H_{31}HgBr$	107	40.78	40.58
heptadecyl " "	$C_{17}H_{35}HgBr$	107	38.58	38.58

Table 2 Aromatic merury compounds

e) phenethnyl mercury compounds

organo mercuric compounds	chemical formula	M.P., °C	Hg content, %	
plheny phenethynyl mercury	$R-C \equiv C-Hg-R$	99~101	* 52.95	◎ 52.9
diphenethynyl mercury	$(R-C \equiv C)_2Hg$	125~126	49.80	49.5
di (p-chlorophenethynyl) mercury	$(Cl-R-C \equiv C)_2Hg$	216~218	42.52	42.5

布施：木材防腐剤としての有機水銀，錫化合物に関する研究（第2報）

dinaphthynyl mercury	$(D-C\equiv C)_2Hg$	147~150	39.88	
dithiophenethynyl mercury	$(S-C\equiv C)_2Hg$	134~135 B.P.	48.35	48.0
ethyl phenethynyl mercury	$C_2H_5 \cdot Hg-C\equiv C-R$	(0.7mmHg) 110~120	60.64	60.0
f) phenyl-mercuric compounds				
phenyl mercuric chloride	$R-HgCl$	248~249.5	64.06	
" " bromide	$R-HgBr$	275~276	56.09	
" " iodide	$R-HgI$	265~270	49.58	
" " nitrate	$R-HgNO_3$			
diphenyl mercury	$R-Hg-R$	121~123	56.54	
phenyl mercuric acetate	$R-HgOCOCH_3$	149~151	59.57	59.5
" " propionate	$R-HgOCOC_2H_5$	83~84	57.19	57.2
" " butyrate	$R-HgOCOC_3H_7$	93~95	54.99	54.6
" " valerate	$R-HgOCOC_4H_9$	124~126	52.95	53.0
" " capronate	$R-HgOCOC_5H_{11}$	84~85	51.06	50.8
p-tolyl mercuric chloride	$CH_3-R-HgCl$	232	61.31	
m-tolyl " "	 $HgCl$	161~163	"	
o-tolyl " "	 $HgCl$	141~143	"	
xylyl " "	 $HgCl$	114~123	58.79	
p-carboxy phenyl " "	$COOH-R-HgCl$	284		
o-ethyl phenyl " "	 $HgCl$	98~100	58.79	58.1
o-hydroxy phenyl " "	 $HgCl$	140~143	60.94	61.0
3-pyridyl " "	$N-HgCl$	173~174	63.86	62.8
1-naphthyl " "	$D-HgCl$	133~135	55.23	55.0
4-acetomercuriphenyl arsenious oxide	$CH_3COOHg-R-AsO$	199~204		45.0
triphenyl mercuri arsenious	$(R-Hg)_3AsO_4$	—		61.35
3 chlor 6 arsonophenyl mercuric acetate	 $AsO(OH)_2$ $HgOCOCH_3$	—		35.0

* theoretical Hg content
 ◎ analytical Hg content



実 験 方 法

先の実験で木材腐朽菌の種類による有機水銀化合物の殺菌濃度の差は余り大きくなかつたが、褐色腐朽菌では *Poria vaporaria* が最も強い抵抗を示し、白色腐朽菌では *Polystictus versicolor* が比較的強い抵抗を示した。従つて本実験では供試菌を *Poria vaporaria*, *Polystictus versicolor* と一般的な *Polystictus sanguineus* の3種を用いて行つた。殺菌試験は第1報⁸⁾と全く同様で、馬鈴薯エキスイ寒天培養基に所定の濃度の薬剤を混合し、これに上記の腐朽菌を接種し、菌糸の発育状態を測定して発育阻止濃度および殺菌濃度の限界を求める方法である。水に不溶性の薬剤の溶媒はキシレンおよびメチルセロソルフ（キシレン不溶の薬剤のみ）を用い、乳化剤は非イオン系の界面活性剤を用いた。なお殺菌効果にはこれら溶媒の影響がないことを予め確かめた。

実 験 結 果 と 考 察

これらの殺菌試験の結果は Table 3, 4 に示す。表中（－）は菌の発育が全然認められないもので、この場合の薬剤濃度をその薬剤の killing point (K.P.) とし、（±）は寒天培地上

Table 3 Killing concentration of various aliphatic mercury compounds against wood-destroying fungi

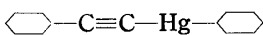
Chemicals	Poria vaporaria					Polystictus versicolor					Polystictus sauguineus				
	concentration	1	3	5	7	concentration	1	3	5	7	concentration	1	3	5	7
C ₂ H ₅ HgCl	0.0003	—	—	±	±	0.0003	—	—	—	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0003	—	—	—	—
C ₂ H ₅ HgBr	0.0003	—	±	±	±	0.0003	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	±
	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
C ₂ H ₅ HgI	0.0003	—	—	±	±	0.0002	—	—	±	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0005	—	—	—	—	0.0003	—	—	—	—	0.0003	—	—	—	—
C ₂ H ₅ HgH ₂ PO ₄	0.0005	—	—	—	±	0.0003	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	±
	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
C ₂ H ₅ HgOCOH	0.0002	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0003	—	—	—	—
C ₂ H ₅ HgOCOCH ₃	0.0005	—	—	—	±	0.0003	—	±	±	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
CH ₃ OC ₂ H ₄ HgCl	0.0005	—	±	2	5	0.0005	—	—	±	±	0.0003	—	±	±	2
	0.0008	—	—	±	±	0.0008	—	—	—	±	0.0005	—	—	—	—
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ HgCl	0.001	—	±	±	2	0.0005	—	±	2	10	0.0005	—	±	±	±
	0.002	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—

布施：木材防腐剤としての有機水銀，錫化合物に関する研究（第2報）


















$C_3H_7OC_2H_4HgCl$	0.001	—	—	±	4	0.001	—	—	±	2	0.0005	—	±	±	±
	0.003	—	—	—	—	0.002	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—
$C_4H_9OC_2H_4HgCl$	0.001	—	±	2	10	0.001	—	—	±	2	0.0005	—	—	±	±
	0.003	—	—	—	—	0.002	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—
C_3H_7HgCl	0.0005	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	2	0.0002	—	±	±	3
	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
C_4H_9HgCl	0.0002	—	±	±	±	0.0002	—	±	±	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
$C_5H_{11}HgCl$	0.0005	—	—	—	±	0.0002	—	—	±	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
$C_6H_{13}HgCl$	0.0005	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	±	0.0002	—	±	±	±
	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
$C_7H_{15}HgCl$	0.001	—	—	±	2	0.001	—	—	±	±	0.0005	—	—	—	±
	0.002	—	—	—	—	0.002	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—
$C_9H_{19}HgCl$	0.005	—	—	±	±	0.002	—	±	±	2	0.002	—	±	±	±
	0.01	—	—	—	—	0.005	—	—	—	—	0.005	—	—	—	—
$C_{11}H_{23}HgCl$	0.02	—	±	±	2	0.01	—	±	1	2	0.01	—	—	±	±
	0.05	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
$C_{13}H_{27}HgCl$	0.02	—	±	±	2	0.02	—	—	—	±	0.01	—	—	±	±
	0.05	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
$C_{15}H_{31}HgCl$	0.03	—	±	±	±	0.02	—	—	±	±	0.01	—	±	±	±
	0.05	—	—	—	±	0.05	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
$C_{17}H_{35}HgCl$	0.03	—	±	±	±	0.02	—	—	±	±	0.01	—	±	±	±
	0.05	—	—	—	±	0.05	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
C_3H_7HgBr	0.0005	—	—	±	±	0.0005	—	—	±	±	0.0002	—	—	±	±
	0.0008	—	—	—	—	0.0008	—	—	—	—	0.0008	—	—	—	—
C_4H_9HgBr	0.0005	—	—	±	±	0.0005	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	2
	0.0008	—	—	—	—	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
$C_5H_{11}HgBr$	0.0005	—	—	±	±	0.0005	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	±
	0.0008	—	—	—	—	0.0008	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	—
$C_6H_{13}HgBr$	0.0008	—	—	±	±	0.0005	—	—	±	±	0.0002	—	±	±	±
	0.001	—	—	—	—	0.0008	—	—	—	—	0.0008	—	—	—	—

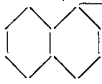
$C_7H_{16}HgBr$	0.001	-	-	±	±	0.0005	-	-	±	2	0.0005	-	-	±	±
	0.002	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-
$C_9H_{18}HgBr$	0.001	±	2	3	7	0.001	-	2	5	8	0.001	-	±	±	±
	0.005	-	-	-	±	0.003	-	-	±	±	0.002	-	-	-	-
$C_{11}H_{23}HgBr$	0.005	-	±	±	3	0.005	-	±	±	±	0.002	-	-	±	±
	0.01	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-
$C_{13}H_{27}HgBr$	0.01	-	±	1	5	0.008	-	±	±	1	0.005	-	-	-	±
	0.03	-	-	-	±	0.02	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-
$C_{15}H_{31}HgBr$	0.02	-	±	±	±	0.01	-	±	±	1	0.005	-	±	±	±
	0.03	-	-	±	±	0.02	-	-	-	±	0.01	-	-	-	-
$C_{17}H_{35}HgBr$	0.02	±	±	2	2	0.01	±	±	±	2	0.01	-	-	±	±
	0.05	-	-	-	-	0.03	-	-	-	±	0.02	-	-	-	-

Table 4 Killing concentration of various aromatic mercury compounds
against wood-destroying fungi

Chemicals	Poria vaporaria					Polystictus versicolor				
	concentration	1	3	5	7	concentration	1	3	5	7
	0.001	-	±	±	3	0.001	-	±	±	±
	0.003	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-
$(\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-)_2\text{Hg}$	0.005	-	±	±	±	0.002	-	±	±	2
	0.008	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-
$(\text{Cl}-\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-)_2\text{Hg}$	0.005	-	±	1	2	0.002	-	±	2	3
	0.008	-	-	-	-	0.005	-	-	-	±
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C}-\langle \text{C}_6\text{H}_5$	0.001	-	±	±	2	0.0008	-	±	±	±
	0.002	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-
$(\langle \text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}\equiv\text{C}-)_2\text{Hg}$	0.01	-	±	±	±	0.005	-	±	±	±
	0.02	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-
$(\langle \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-)_2\text{Hg}$	0.008	-	-	±	±	0.003	-	±	1	2
	0.01	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-
$\langle \text{C}_6\text{H}_5-\text{HgCl}$	0.0005	-	±	±	±	0.0005	-	±	±	±
	0.001	-	-	±	±	0.0008	-	-	-	-
$\langle \text{C}_6\text{H}_5-\text{HgBr}$	0.0005	-	±	2	5	0.0005	-	±	±	1
	0.001	-	±	±	±	0.0008	-	-	±	±

布施：木材防腐剤としての有機水銀，錫化合物に関する研究（第2報）

 -HgI	0.0005 0.001	- -	± ±	± ±	1 ±	0.0005 0.0008	- -	- -	± -	± -
 -Hg-NO ₃	0.001 0.002	- -	± ±	1 ±	2 ±	0.0005 0.001	- -	± -	± -	± -
 -Hg- 	0.0008 0.002	- -	1 ±	2 ±	4 ±	0.0008 0.002	- -	± -	1 -	2 ±
 -HgOCOCH ₃	0.0005 0.002	- -	± -	± -	1 -	0.0003 0.0008	- -	± -	± -	± -
 -HgOCOC ₂ H ₅	0.0008 0.002	- -	± -	± -	1 -	0.0003 0.0008	- -	± -	± -	± ±
 -HgOCOC ₃ H ₇	0.0008 0.002	- -	± -	± -	1 -	0.0005 0.002	- -	± -	± -	± -
 -HgOCOC ₄ H ₉	0.001 0.002	- -	± -	± -	± ±	0.0005 0.002	± -	± -	± -	± -
 -HgOCOC ₅ H ₁₁	0.001 0.002	- -	± -	± -	1 -	0.0005 0.002	± -	± -	± -	± ±
CH ₃ -  -HgCl	0.0005 0.002	- -	± -	± -	± -	0.0005 0.001	- -	± -	± -	1 -
 -HgCl CH ₃	0.001 0.004	- -	± -	± -	1 -	0.0008 0.004	- -	± -	± -	± -
 -HgCl CH ₃	0.001 0.004	- -	± -	± -	± -	0.0008 0.002	- -	± -	± -	± -
CH ₃ -  -HgCl CH ₃	0.0008 0.002	- -	± -	± -	± -	0.0008 0.002	- -	± -	± -	± -
COOH-  -HgCl	0.002 0.008	- -	± -	1 -	3 -	0.002 0.008	- -	± -	3 -	4 -
 -HgCl C ₂ H ₅	0.002 0.004	- -	± -	± -	1 -	0.002 0.004	- -	± -	± -	± -
 -HgCl OH	0.002 0.008	- -	1 -	3 -	7 -	0.002 0.004	± -	± -	± -	3 ±
 -HgCl	0.002 0.008	± -	2 -	4 -	5 -	0.002 0.008	± -	± -	1 -	3 -

 -HgCl	0.002	-	±	±	2	0.002	-	±	±	1
	0.005	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-
$\text{CH}_3\text{COOHg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}$	0.002	-	±	±	±	0.001	-	±	±	2
	0.003	-	-	-	-	0.002	-	-	-	±
$(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Hg})_3\text{AsO}_4$	0.0008	-	±	±	±	0.0008	-	±	±	1
	0.002	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$ HgOCOCH_3	0.002	-	±	±	2	0.002	-	±	±	±
	0.005	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-

には菌糸の伸びが見られないが、接種した菌叢の周囲に菌糸の伸びが見られるもので、その場合の薬剤濃度を **total inhibition point (T.I.P.)** としたことは第1報と同様である。なおこの薬剤の濃度は重量%で示されるが、従来水銀剤の殺菌効力をあらわす場合、その薬剤の殺菌濃度は含有水銀量%で示されるのが一般的である。したがって上記の表より K.P. における水銀濃度を求め、殺菌濃度 (Hg mg/l) と薬剤の種類との関係をグラフで示すと、Fig. 1~6 の如くである。

酸残基を異にするエチル水銀塩の殺菌力はいずれも強い殺菌力を示し、個々の薬剤間には大

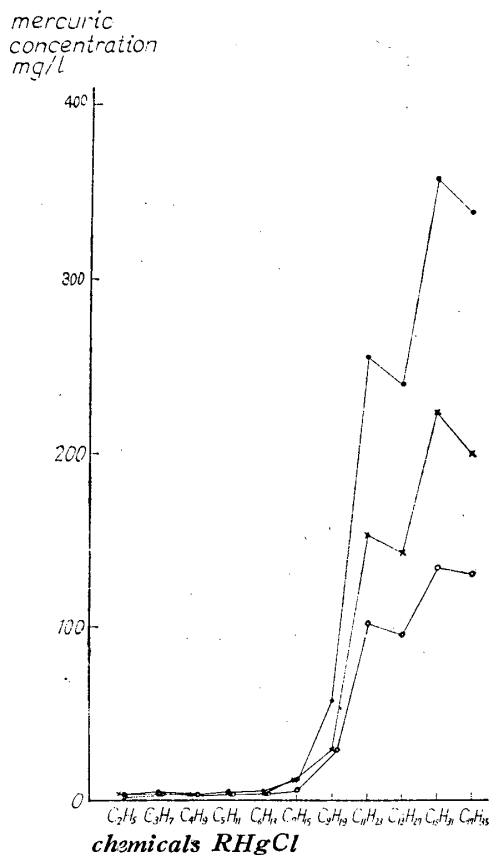


Fig. 1. C₂~C₁₇ alkyl mercuric chloride

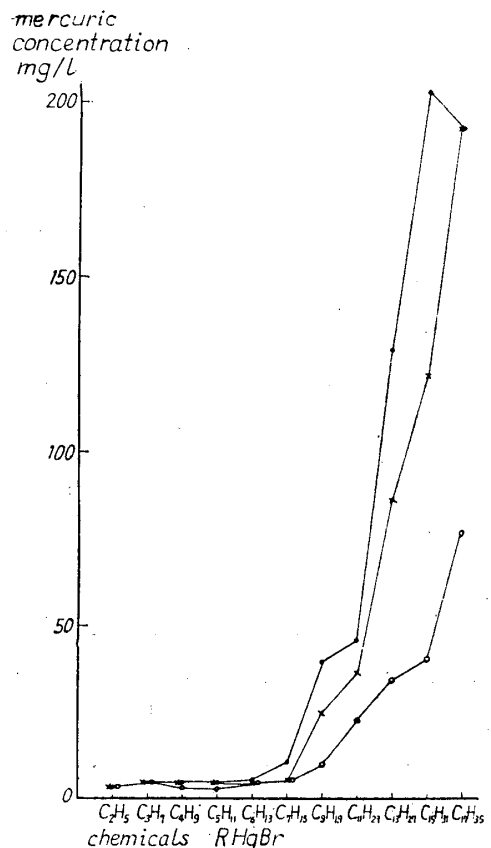


Fig. 2. C₂~C₁₇ alkyl mercuric bromide

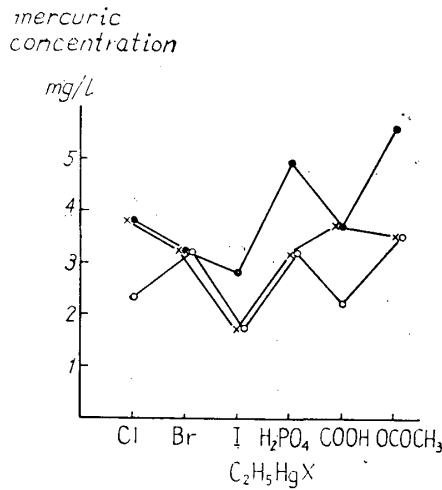


Fig. 3. Ethyl mercuric compounds

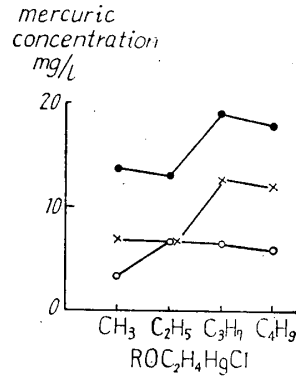


Fig. 4. C₁~C₄ oxyethyl mercuric chloride

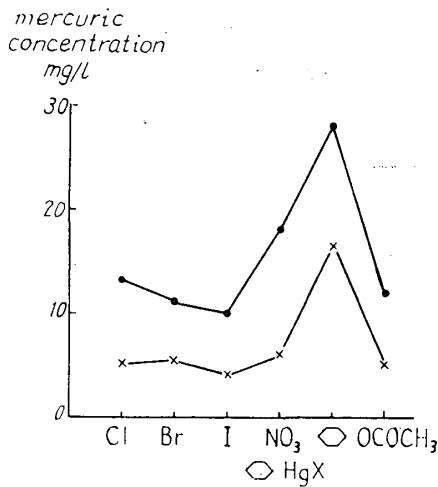


Fig. 5. Phenyl mercuric compounds

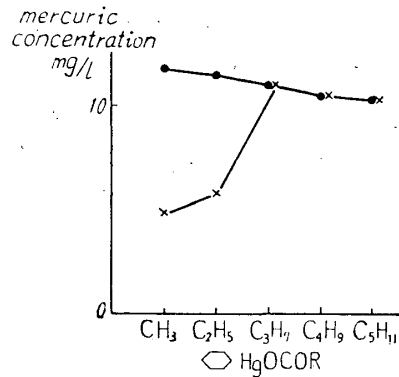


Fig. 6. Phenyl mercuric compounds of various organic acid (C~C₅)

Fig. 1.~Fig. 6. Mercuric concentration in the killing point of organic mercury compounds against wood destroying fungi

—●—●— Poria vaporaria
—×—×— Polystictus versicolor
—○—○— Polystictus sanguineus

きな差が認められなかつた。殺菌力の順位を K.P. における水銀濃度で比較すれば腐朽菌の種類によつて多少の差はあるが $I > Br > Cl = CCOH = H_2PO_4 > CCOCH_3$ の順である。これは兼子の稲胡麻葉枯病菌 (*Ophiobolus miyabeanus*) の分生胞子に対する殺菌力の順位¹⁾と同様の傾向である。

アルコキシアルキル塩化水銀の殺菌濃度は methoxy がもつとも小さく，methoxy > ethoxy > propoxy > butoxy の順で僅かづつその殺菌力が低下している。この関係を K.P. における水銀濃度で比較すると Fig. 2 に示されるごとく，薬剤間に殆んど殺菌力の差が見られず，僅かに butoxy が大きくなっている程度である。*Ophiobolus miyabeanus* の分生胞子

に対する殺菌力は $\text{butoxy} > \text{propoxy} > \text{ethoxy} > \text{methoxy}$ の順に低下しているが¹⁾、木材腐朽菌では必ずしもこのような関係を示さなかつた。

アルキルハロゲン水銀における殺菌力は、そのアルキル基の炭素数によつて著しく影響を受ける。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ までは殺菌力は強大でその薬剤間には殆んど差がなかつた。僅かに $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ において殺菌力の極大を示すようである。 C_7 以上の高級アルキルになると順次殺菌力が低下する。その低下度も甚だ急激で、 C_{17} では最初の殺菌力約 $1/50 \sim 1/100$ に相当する低い値である。この傾向はアルキル臭化水銀にもアルキル塩化水銀にも認められた。このことは有機水銀剤の殺菌力はRによる影響が大きいことを示すものである。アルキル臭化水銀は塩化水銀にくらべて高級アルキルになるとわずかに殺菌力が大きくなつてゐる。

芳香族系有機水銀化合物の殺菌力は、一般に脂肪族系のものに比して弱い殺菌力を示しているが、その化学構造と殺菌力に関しては上記の脂肪族と同様一定の関係が認められる。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—HgX}$ においてはXの違いによる殺菌力の順序は $\text{I} > \text{Br} = \text{Cl} = \text{OCOCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{phenyl 基}$ で $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgX}$ の場合に近い関係であり、個々の薬剤間の差も phenyl 基を除いては殆んど認められない程度である。このように ethyl mercury においても phenyl mercury においても RHgX のXの違いはRの違いほど殺菌力に影響しない。phenyl mercury の側鎖の炭素数による影響は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ まではその殺菌力も同程度でかなり強大であるが、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ あたりより順次やや下降する傾向である。しかし phenyl mercuric oleate においてもかなり強い殺菌力を示し、側鎖の炭素数の増減は、R基の炭素数の増減ほどその薬剤の殺菌力に大きな変化を与えない。このことは、有機水銀剤の殺菌力は主として RHg によつて支配されることを裏書するものである。

phenyl mercuric chloride の結合基による殺菌力の順位は $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{OH}$ であり、tolyl mercuric chloride ではパラの位置に導入されたものが最も強い殺菌力を示し、メタの位置は最小であつた。先に行つた chlorophenol および nitrophenol の殺菌試験において、パラの位置に Cl , NO_2 の入つたものが良好な結果であつた⁹⁾が、本実験でも同様の結果を得た。また CH_3 基の2個附加したものや、pyridine, naphthalene の mercuric chloride もあまり強い殺菌力を示さなかつた。アセチレン系の種々の水銀化合物についても木材腐朽菌に対し特に強力な殺菌剤が見出せなかつた。むしろ有機砒素水銀化合物は、殺菌力も比較的強くしかも砒素含有のため防虫性をも兼備しているかも知れない。しかしこの化合物についてはなお検討が必要である。

以上有機水銀剤の木材腐朽菌に対する殺力性は僅かの違いを除いて *Piricularia oryzae*, *Ophiobolus miyabeanus* などに対する殺菌性と同傾向にあり、これらの糸状菌に対する殺菌力大なる水銀化合物は、木材腐朽菌にとつても強力な殺菌剤であると考えられる。木材腐朽菌の殺菌濃度は *Ophiobolus miyabeanus* に対する殺菌濃度と、同程度かこれより高い値を示し、薬剤間の殺菌力の差もやや小さくなつてゐる。3種の木材腐朽菌の有機水銀剤に対する抵抗性の順位は *Poria vaporaria* $>$ *Polystictus versicolor* $>$ *Polystictus sanguineus* であつた。

有機水銀化合物は以上述べたごとく適当な化学構造の薬剤をえらべば木材腐朽菌に対し強い殺菌力を示すが、木材防腐剤としては同時にこれら薬剤の安定性や木材への浸透性などの2次的条件が大きく影響するので、今後これらの問題について検討する予定である。

本研究を行うにあたり御指導を賜つた京都大学木材研究所西本助教授並びに薬剤の合成に御

援助を賜った三共株式会社農薬部に，深く感謝の意を表します。

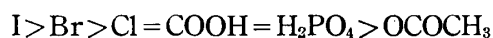
Résumé

This paper deals with the relation between the fungicidal properties and the chemical construction of organic mercury compounds systematically synthesized against wood destroying fungi.

The relations obtained are as follows :

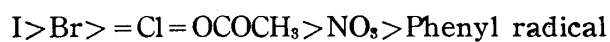
(1) In alkyl mercuric compounds, the carbon numbers 1~6 are efficacious and differ little among them, but more than carbon numbers 7 fall by degrees in the antifungal effect.

(2) The order of antifungal effect due to the difference of X in C_2H_5HgX are as follows.



(3) In alkoxyethyl mercury chloride, methoxy is most efficacious and the results are shown conversely to that of antifungal effect against *Ophiobolus miyabeanus*.

(4) The order of antifungal effect due to the difference of X in $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgX}$ are as follows.



(5) In phenyl mercury compounds, antifungal effect due to the difference of R in $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCO R}$ are differ little.

(6) The order of the effect due to addition radicals in phenyl mercuric chloride are $CH_3 > C_2H_5 > OH$, and para tolyle is most efficacious and meta tolyle is least in the tolyle mercuric chloride.

(7) Pyridyl and naphthyl mercuric compounds show a little effect as well as phenethynyl mercuric compounds.

(8) The fungicidal properties of organic mercury compounds against wood destroying fungi, except several chemicals, showed the same effect as against *Ophiobolus miyabeanus*.

The antifungal effect are controlled chiefly by R radical in $RHgX$.

文 献

- 1) 日植病報，水銀剤に関する諸問題（1958）
- 2) Bodnár J. and Terényc A. : Z. physiol. chem. **207**, 78 (1932).
- 3) Walker E. : Biochem. J., **22**, 292 (1928).
- 4) J. G. Horsfall, "Principles of fungicidal Action" P. 31 (1956).
- 5) W. Schöllén W. Schrauth, Z. Hyg. Infekt **66**, 497 (1910).
- 6) 井上吉之，真谷五郎 農化 **18**, 1141 (1942)
" " 農化 **22**, 81 (1948)
" " 農化 **22**, 82 (1948)
- 7) 浜本義夫：有機水銀化合物の合成および魚類に対する生理作用（1961）
- 8) 布施五郎：木材学会誌 **7**, 4号（1961）
- 9) 井上吉之，三谷四郎，布施五郎：第62回日本林学会講演集249~252（1953）